

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор

_____ А.К. Буряк

«_____» 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Сулова Евгения Андреевича «Интеркалатные соединения лития на основе слоистых дихалькогенидов титана TiX_2 ($X=S, Se$)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность и основное направление исследований. Интеркалатные соединения щелочных металлов являются «идеальными» материалами положительного и отрицательного электродов химических источников тока (ХИТ). Особое место занимают интеркалатные соединения лития, т.к. литиевые электрохимические системы лежат в основе ХИТ массового выпуска. Разработка новых высокоёмких материалов положительного электрода для литиевых и литий-ионных аккумуляторов относится к числу приоритетных направлений в электрохимической энергетике. Особый интерес вызывают фазы с высоким уровнем собственной электронной проводимости и высокой устойчивостью кристаллической структуры к многократному циклированию. Интеркалированный литием дисульфид титана Li_xTiS_2 был исторически первым материалом положительного электрода, на основе которого удалось создать обратимый литиевый источник тока. Благодаря сочетанию высокой электронной проводимости и высокого коэффициента диффузии лития, этот средневольтовый материал положительного электрода обладает наилучшей, до сих пор непревзойдённой кинетикой интеркаляции лития, которая сочетается с высокими теоретическими значениями удельной ёмкости и удельной энергии (до 225 А·ч/кг и 480 Вт·ч/кг, соответственно). Особенности структуры решётки-хозяина позволяют предположить, что обратимая интеркалационная ёмкость TiS_2 и изоморфного ему $TiSe_2$ может существенно превышать один атом лития на формульную единицу. Однако вопрос о существовании интеркалатных соединений с $x>1$ до сих пор остаётся открытым. В связи с этим, не вызывает сомнений актуальность задачи исследования фазовых равновесий в

квазибинарных системах $\text{Li} - \text{TiX}_2$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$), являющейся основой для определения подходов к созданию новых высокоёмких средневольтовых материалов положительного электрода путём целенаправленного модифицирования TiX_2 . Дополнительным, косвенным подтверждением актуальности исследования может служить факт частичного финансирования работы Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 09-08-00073_a), Программой фундаментальных исследований Президиума РАН «Химические аспекты энергетики» (проект № 09-П-3-1018), а также Программой фундаментальных исследований УрО РАН (гранты № 09-М-23-2003 и 12-М-23-2010).

Содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав и заключения и списка литературы из 140 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 139 страницах, включает 71 рисунок, 10 таблиц и приложения.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, описана степень её разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

В первой главе обобщены литературные данные относительно особенностей структуры и электрохимического поведения интеркалатных материалов, термодинамики процесса интеркаляции. Особое внимание уделено интеркаляции лития в дихалькогениды титана; приведены имеющиеся сведения о методах синтеза интеркалатных соединений Li_xTiX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) и фазовых равновесиях в системах $\text{Li} - \text{TiX}_2$. Показано практически полное отсутствие информации для TiSe_2 и её ограниченность для TiS_2 . Проанализированы достоинства и недостатки известных методов синтеза интеркалатных соединений дихалькогенидов титана; подчёркнуты их ограничения, не позволяющие исследовать фазовые равновесия в системах $\text{Li} - \text{TiX}_2$ в области высоких концентраций лития.

Во второй главе дана характеристика исходных веществ, использованных для синтеза интеркалатных соединений лития и дихалькогенидов титана, и описаны экспериментальные методики их исследования.

Третья глава посвящена разработке нового метода синтеза интеркалатных соединений лития и дисульфида титана. Показано, что среднетемпературный ампульный синтез из металлического лития и TiS_2 не накладывает ограничений на состав продукта и позволяет исследовать фазовые равновесия в квазибинарной системе $\text{Li} - \text{TiS}_2$ при любом заданном соотношении $\text{Li}:\text{Ti}$. Найдены оптимальные условия синтеза и получены продукты с равновесным фазовым составом в интервале значений $\text{Li}:\text{Ti}$ от 0,05 до 4. Исследован их фазовый состав и термическая устойчивость. По результатам исследований

построены изотермическое сечение диаграммы состояния тройной системы Li – Ti – S и фрагмент политермического разреза квазибинарной системы Li – TiS₂. Обнаружены две области твёрдых растворов и показано, что предельная интеркалационная ёмкость TiS₂ по литию отвечает $x=3$. Высказаны и обоснованы предположения о природе «блокирующего эффекта», ограничивающего интервал циклирования дисульфида титана в электрохимических ячейках Li | Li⁺ | TiS₂ областью $0 \leq x \leq 1$.

В четвёртой главе представлены результаты синтеза интеркалатных соединений Li_xTiSe₂ в интервале $0 \leq x \leq 1$, исследования их фазового состава и термической устойчивости. На основании полученных данных построен (в первом приближении) фрагмент политермического разреза квазибинарной системы Li – TiSe₂.

Пятая глава посвящена исследованию структуры интеркалатных соединений Li_xTiX₂ (X=S, Se) методом порошковой нейтрографии с целью уточнения распределения атомов лития в доступных позициях межслоевого пространства. Полученные данные послужили основой для установления кристаллографически разрешённых путей миграции ионов Li⁺, выполненного с использованием компьютерной программы TOPOS.

В шестой главе проведен анализ возможных способов модифицирования TiX₂ с целью подавления «блокирующего эффекта». Предложен подход, заключающийся в целенаправленном изменении характера фазовых равновесий в системе литий – дихалькогенид титана путём замещения по подрешёткам титана и халькогена или преинтеркалации атомов переходного металла. Для оценки влияния такого модифицирования на электронную структуру дихалькогенида титана предложено использовать измерение ЭДС модифицированного материала относительно металлического лития как функцию состава. Дано термодинамическое обоснование предложенного метода.

В заключении суммированы результаты диссертационной работы; далее приведены основные **выводы**.

Научная новизна работы. Впервые исследованы фазовые равновесия в квазибинарной системе Li–TiS₂ в области высоких содержаний лития (до Li/Ti=4:1) и внесены существенные уточнения в фазовую диаграмму тройной системы Li–Ti–S; впервые построен фрагмент фазовой диаграммы квазибинарной системы Li – TiSe₂. Получены структурные подтверждения двумерного характера миграции ионов лития в решетке TiX₂ (X=S, Se). Экспериментально доказано, что предельная интеркалационная ёмкость TiS₂ существенно превышает $x=1$ и близка к $x=3$. Впервые получено и исследовано новое химическое соединение Li_{3-δ}TiS₂. Предложено объяснение «блокирующего эффекта», наблюдающегося в условиях локального избытка лития при химической или электрохимической интеркалации лития в TiS₂ при температурах

окружающей среды, и определены возможные пути его преодоления. Дано термодинамическое обоснование применимости метода ЭДС для количественного исследования сдвига энергии Ферми в результате модифицирования решётки-хозяина, направленного на повышение обратимой интеркалационной ёмкости по литию.

Теоретическая и практическая значимость работы. Выполненные автором комплексные исследования позволили получить новые сведения о характере фазовых равновесий в квазибинарных системах $\text{Li} - \text{TiX}_2$ ($X=\text{S}, \text{Se}$) и предельной интеркалационной ёмкости дихалькогенидов титана, что значительно углубляет существующие представления о природе таких фаз.

Предложенное в работе теоретическое обоснование применимости метода ЭДС для количественного исследования сдвига энергии Ферми в результате модифицирования решётки-хозяина существенно расширяет возможности экспериментального исследования концентрационных изменений в электронной подсистеме электроактивного материала с использованием простой и удобной электрохимической методики.

Разработанная автором новая методика синтеза интеркалатных соединений лития и дихалькогенидов титана TiS_2 и TiSe_2 позволяет получить образцы интеркалатных соединений с любым заданным соотношением $\text{Li}:\text{Ti}$.

Построенные фрагменты фазовых диаграмм квазибинарных систем $\text{Li} - \text{TiX}_2$ ($X=\text{S}, \text{Se}$) и тройной системы $\text{Li} - \text{Ti} - \text{S}$ носят справочный характер.

Определены направления поиска новых высокоёмких средневольтовых материалов положительного электрода для обратимых литиевых электрохимических систем.

Обоснованность научных положений и выводов. Положения и выводы диссертационной работы достаточно обоснованы; исследования проведены на высоком научном уровне. Достоверность результатов диссертации обеспечивается тщательной разработкой экспериментальных методик, использованием современных приборов и применением специализированных компьютерных программ и подтверждается хорошим согласием с данными независимых источников.

Диссертация представляет собой завершённое научное исследование.

Результаты диссертационной работы Е. А. Сулова представляют существенную научную значимость и могут быть использованы в научной работе широкого круга организаций, занимающихся синтезом и исследованием электроактивных свойств материалов положительного электрода для литий-ионных аккумуляторов, а также в практической работе промышленных предприятий, занимающихся производством литиевых химических источников тока: ПАО «Сатурн» (г. Краснодар), АО «Энергия» (г. Елец), ООО «Лиотех» (г. Новосибирск), ОАО «Уралэлемент» (г. Верхний Уфалей),

Институт физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), Институт металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) и др.

Основные результаты диссертационного исследования Е.А. Сулова прошли апробацию на значительном числе конференций и опубликованы в открытой печати в 14 научных работах, в том числе 3-х статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК для публикации основных научных результатов, и 11 тезисах докладов и статьях в трудах российских и международных конференций.

Замечания по диссертационной работе Сулова Е.А.

1. Хотя, судя по описанию методики эксперимента, у автора была возможность проводить измерения ЭДС при разных температурах, данные о температурной зависимости ЭДС получены не были. А такие результаты позволили бы рассчитать изменение энтропии и изменение энтальпии исследуемых процессов интеркаляции.
2. Методика исследования (глава 2) описана лаконично, и не во всём достаточно подробно. Так, не указана влажность жидкого электролита при измерениях ЭДС, не указана влажность воздуха при проведении синхронного термического анализа.
3. Хотя диссертация написана оформлена очень хорошо, всё же встречаются редакционные и оформительские погрешности:
 - а) встречается текст, набранный разным шрифтом (стр. 63–69, 83, 99, 109, 121);
 - б) на рис. 3.2 дифрактограммы обозначены буквами латинского алфавита, а в подписи те же дифрактограммы обозначены буквами русского алфавита; на рис. 3.6 не обозначено, что означает кривая 1 и кривая 2; на рис. 3.12 одни надписи сделаны по-русски, а другие – по-английски;
 - в) в списке литературы некоторые ссылки упоминаются дважды (7 и 41, 8 и 39); в ссылке 83 не приведено название статьи;
 - г) задачи работы сформулированы два раза – на стр. 6–7 и 38–39.

Высказанные замечания не влияют на положительную оценку выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации.

Заключение. Диссертационная работа Сулова Е.А. полностью удовлетворяет требованиям пп. 9, 10, 11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 21.04.16), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития физико-химического материаловедения.

Материалы диссертационной работы соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (в п.п. 1 и 2), а её автор Суслов Евгений Андреевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа и отзыв обсуждены на семинаре лаборатории процессов в химических источниках тока 20 апреля 2017. Отзыв утвержден на заседании секции «Электрохимия» при Учёном совете ИФХЭ РАН 24 апреля 2017 г., протокол № 1/2017. Присутствовало на заседании 16 членов Учёного совета. Итоги голосования: «за» - 16 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Отзыв на диссертацию составили:

Главный научный сотрудник
лаборатории процессов в химических источниках тока
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН),
доктор химических наук, профессор Скундин Александр Мордухаевич.

_____ (Скундин А. М.)

Заведующая лабораторией
процессов в химических источниках тока
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
доктор химических наук, Кулова Татьяна Львовна

_____ (Кулова Т. Л.)

29 мая 2017 г.

Юридический адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

www.phyche.ac.ru

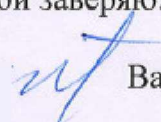
Тел.: +7(495)955-45-93; +7 (495)952-14-38

E-mail: tkulova@mail.ru

Личные подписи А.М. Скундина и Т.Л. Куловой заверяю:

Учёный секретарь ИФХЭ РАН

кандидат химических наук

 Варшавская И.Г.

29 мая 2017 г.

